

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-161464

⑪Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	厅内整理番号	⑪公開 昭和60年(1985)8月23日
C 09 D 5/02		6516-4J	
// C 09 D 3/80		6516-4J	
5/44	101	6516-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全12頁)

⑫発明の名称 カチオン系水性顔料分散液

⑬特 願 昭59-16788

⑭出 願 昭59(1984)2月1日

⑮発明者 相原 哲夫 平塚市東八幡四丁目17番1号 関西ペイント株式会社技術  
本部内⑯発明者 中山 雅晴 平塚市東八幡四丁目17番1号 関西ペイント株式会社技術  
本部内

⑰出願人 関西ペイント株式会社 尼崎市神崎町33番1号

## 明細書

## 1. 発明の名称

カチオン系水性顔料分散液

## 2. 特許請求の範囲

顔料、分散剤及び水性樹体からなる水性顔料分散液において、該分散剤が

(A) ラクトン又はオキシ酸結合物で変性された(メタ)アクリル系単量体(II)及び/又はモノ又はポリアルキレンジリコール又はその誘導体で変性された(メタ)アクリル系単量体(II)

3~98重量部

(B) アミノアルキル(メタ)アクリレート又はアミノアルキル(メタ)アクリルアミド系単量体

1~97重量部

(C) 上記(A)以外のα,β-エチレン性不飽和含窒素単量体

0~96重量部

及び

(D) 上記(A)、(B)、(C)以外のα,β-エチレン性不飽和単量体

0~91重量部

を共重合することにより得られる重合体を樹脂中

和してなる水溶性化物であることを特徴とするカチオン系水性顔料分散液。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な分散剤を用いた易分散性及び分散安定性にすぐれたカチオン系水性顔料分散液に関する。

従来、顔料を含むエマルジョン塗料及び水溶性樹脂塗料等の水性塗料において、製造時の顔料の難分散性や貯蔵中の顔料の凝聚・沈降に至づく塗面の着色効果の低下、フラッディング(浮き)、フローティング(浮きまだら)、光沢の低下など好ましからざる現象が起こることはよく知られている。このため、一般には顔料をはじめ分散剤で分散した水性顔料分散液を調製しておき、このものを被着色水性塗料に混合・分散して水性塗料の着色が行なわれている。

従来の該水性顔料分散液には主として界面活性剤の如き低分子化合物が分散剤として使用されているが、該分散剤による弊害、すなわち懸濁性能または塗膜状態が低下する二次的な悪影響が避

けられず、最近では分散剤としてオリゴマーまたは中程度の分子量を有する重合体を用いて塗膜性能等の低下を抑えているのが実情である。

しかしながら、分散剤としてオリゴマーや重合体を用いる場合、その使用量が低分子界面活性剤に比較して多量となり、また、得られる水性顔料分散液の使用が、水性顔料に用いられる結合剤の種類によって制限を受けるなどの欠点がある。このことは顔料の製造面での合理化に逆行し、そのため各種の水性顔料に共通な水性顔料分散液の開発が強く要望されている。

そこで、本発明者らは少量で顔料の分散ができ、各種の水性樹脂特にカチオン系水性樹脂と相溶性を有し、しかもそれ自体高分子で水性顔料の塗膜性能の低下をきたすことのない理想的な分散剤の開発を、特に困難な水系において行なうことを目的に検査研究した結果、本発明を完成するに至ったのである。

かくして、本発明に従えば、顔料、分散剤及び水性媒体からなる水性顔料分散液において、該分

散剤が、

(A) ラクトン又はオキシ酸結合物で変性された(メタ)アクリル系単量体(a)及び/又はモノ又はポリアルキレングリコール又はその誘導体で変性された(メタ)アクリル系単量体(b)(以下、このものを「変性(メタ)アクリル系単量体(A)」という) 3~9.8重量部

(B) アミノアルキル(メタ)アクリレート又はアミノアルキル(メタ)アクリルアミド系単量体(以下、このものを「アミノアルキル(メタ)アクリル系単量体」という) 1~9.7重量部

(C) 上記(B)以外のα,β-エチレン性不饱和含窒素単量体 0~9.6重量部  
及び

(D) 上記(A)、(B)、(C)以外のα,β-エチレン性不饱和単量体 0~9.1重量部  
を共重合することにより得られる重合体を酸で中和してなる水溶性化物であることを特徴とするカチオン系水性顔料分散液が提供される。

本発明のカチオン系水性顔料分散液の分散剤と

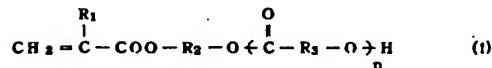
して使用される重合体は、比較的リニアな長い側鎖が、親水性の含窒素(メタ)アクリル系単量体を含む主鎖と分離した形態で結合した構造を有しているために顔料分散能力が非常に高い。さらに、該重合体は含窒素単量体単位に由来する顔料吸着能が非常に優れているため強固に顔料と吸着し顔料の貯蔵安定性に優れ、また塗基性であることから耐食性等の性能においても著しく優れ良好な着色塗膜を得ることができる。

以下、本発明のカチオン系水性顔料分散液に用いられる分散剤についてさらに詳細に説明する。

変性(メタ)アクリル系単量体(A)：

ラクトン又はオキシ酸結合物で変性された(メタ)アクリル系単量体(a)：

本発明において使用されるラクトン又はオキシ酸結合物で変性された(メタ)アクリル系単量体(以下「変性(メタ)アクリル系単量体(A)」という)(a)は(メタ)アクリル系単量体にラクトン又はオキシ酸結合物を反応させることにより得られる単量体であり、代表的には下記式(I)



式中、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチル基を表わし、R<sub>2</sub>は-C<sub>m</sub>H<sub>2m-1</sub>基(ここでmは2~8の整数である)又は-CH<sub>2</sub>-CH(R<sub>4</sub>)-基(ここでR<sub>4</sub>は

$\overset{\text{R}_4}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH} - \overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}$

水素原子又はメチル基を表わす)を表わし、R<sub>3</sub>は-C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>基(ここでnは2~18の整数である)を表わし、pは1~7を表わす、で示されるものが包含される。

前記(I)式で示される変性(メタ)アクリル系単量体(a)において変性剤として使用されるラクトンは、エステルの官能基-CO-O-を環内に含む環状エステル化合物であり、代表的なラクトンとして、 $\gamma$ -ラクトン、 $\delta$ -ラクトン、 $\epsilon$ -ラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\delta$ -カプロラクトン、メチル- $\gamma$ -カプロラクトン(異性体も含む)などが挙げられる。

また、オキシ酸結合物は、分子内に1個の水酸基を有する脂肪族モノカルボン酸(ヒドロキシ脂肪酸)の結合物であり、該ヒドロキシ脂肪酸としては、前記したラクトン化合物の開環物、リソノール酸、オキシステアリン酸、ラノバルミチン酸などが挙げられる。これらオキシ酸の結合物の製造は、常法に従い、前記したヒドロキシ脂肪酸、還流溶剤(キシレン、トルエン、ヘブタン等)及びエステル化触媒(メチル硫酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等)からなる混合物を約140～250℃で加熱結合させることにより行なうことができる。

前記したラクトン化合物又はオキシ酸結合物は以下に述べる如くして、(メタ)アクリル系単量体に導入される。この導入に際して、上記のラクトン化合物又はオキシ酸結合物はそれぞれ単独で使用してもよく、或いは2種もしくはそれ以上組合させて用いてもよい。

しかし、ラクトン変性(メタ)アクリル系単量体を得るために前記したラクトン化合物が導入

される(メタ)アクリル系単量体としては、エステル残基部分に1個の水酸基を有し且つ該エステル残基部分に2～8個の炭素原子を含む型の水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルが好適に用いられ、具体的には2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどを挙げることができる。

かかる水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを用いてのラクトン変性(メタ)アクリル系単量体の調製は、それ自体は既知の方法、例えば特開昭57-195714号公報に開示されている方法によって行なうことができ、通常は前記ラクトンと水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルを触媒の存在下で約20～220℃、好ましくは約50～180℃で反応させることにより行なうことができる。反応時間は一般に約0.5～40時間、好ましくは5～20時間である。触媒としては有機銅化合物、チタン酸アルキル、鉛化合物、酸触

媒などが使用される。

かくして得られるラクトン変性(メタ)アクリル系単量体の分子量は200～1500、好ましくは400～1000の範囲のものが有利であり、分子量の調整はラクトンと水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルとの配合量比を適宜変えることによって容易に行なうことができる。

また、オキシ酸結合物変性(メタ)アクリル系単量体を得るために前記したオキシ酸結合物が導入される(メタ)アクリル系単量体としてはエステル残基部分にグリシジル基を含む(メタ)アクリル酸エステル、殊にグリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートが好適に用いられる。

かかるオキシ酸結合物変性(メタ)アクリル系単量体の調製は、前記したオキシ酸結合物と(メタ)アクリル酸のグリシジル基含有エステルと反応させることにより行なうことができる。該反応は一般に約60～220℃、好ましくは約120～170℃の温度において行なうことができ、反応時間は一般に約0.5～40時間、好ましくは約

3～10時間である。

該(メタ)アクリル酸のグリシジル基含有エステルは、通常該オキシ酸結合物1モル当たり0.7～1.5モル、好ましくは0.8～1.2モルの割合で使用するのが有利である。なお、該オキシ酸結合物は、約100～2,500、好ましくは約200～2,000の範囲の分子量を有していることが有利である。

モノまたはポリアルキレングリコールまたはそのモノエーテル誘導体で変性された(メタ)アクリル系単量体(B)

本発明において用いられるモノまたはポリアルキレングリコールまたはそのモノエーテル誘導体で変性された(メタ)アクリル系単量体(以下「変性(メタ)アクリル系単量体(B)」といふ)(B)は(メタ)アクリル酸とモノまたはポリアルキレングリコールまたはそのモノエーテル誘導体とのエステル化物であり、代表的には下記一般式



式中、 $R_1$  は前記の意味を表わし、 $R_8$  は水素原子、 $C_1 \sim C_{20}$  アルキル基、アリール基(例えはフェニル基)又はアラルキル基(好ましくはベンジル基)を表わし、 $n$  は 2 ～ 12 の整数であり、 $m$  は 1 ～ 20 の整数である。

で示されるものが包含される。

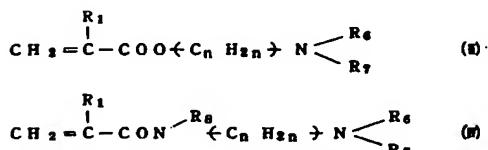
かかる変性(メタ)アクリル系単量体(I)の具体例としては、ジエチレングリコール(メタ)アクリレート、トリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ジブロビレングリコール(メタ)アクリレート、トリブロビレングリコール(メタ)アクリレート、ポリブロビレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシエチレン(メタ)アクリレート、エトキシエチレン(メタ)アクリレート、ブトキシエチレン(メタ)アクリレート、ヘキシルオキシエチレン(メタ)アクリレート、エトキシブロビレン(メタ)アクリレート、エトキシジエチレン(メタ)アクリレート、ブトキシジエチレン(メタ)アクリレート、ドデシルオキシジエ

チレン(メタ)アクリレート、フェノキシジプロピレン(メタ)アクリレート、ベンジルオキシジエチレン(メタ)アクリレートなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独で又は 2 種以上組合わせて使用することができる。また、これら変性(メタ)アクリル系単量体(I)の分子量は一般に 100 ～ 5000、好ましくは 150 ～ 1500 の範囲内にあることが有利である。

かかる変性(メタ)アクリル系単量体(I)及び(I)はそれぞれ単独で又は組合わせて使用することができる。

#### アミノアルキル(メタ)アクリル系単量体(I)：

本発明において用いられるアミノアルキル(メタ)アクリル系単量体(I)には、(メタ)アクリル酸エステルのエステル部分に置換もしくは未置換のアミノ基を含むもの及び(メタ)アクリル酸のアミド部分に置換もしくは未置換のアミノ基を含むものが包含され、特に下記式(M)又は(M)



上記各式中、 $R_6$ 、 $R_7$  及び  $R_8$  はそれぞれ独立に水素原子又は低級アルキル基を表わし、 $R_1$  は前記の意味を有し、 $n$  は 2 ～ 8 の整数である。で示されるものが適している。ここで「低級」なる語はこの語が付された基の炭素原子数が 6 個以下、好ましくは 4 個以下であることを意味する。

しかし、かかるアミノアルキル(メタ)アクリル系単量体の具体例として、上記式(M)で示される例には、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ヒーピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノブロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、N-ブロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ブチル

アミノエチル(メタ)アクリレートなどが含まれる。また上記式(M)で示される例には、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノブロピル(メタ)アクリルアミドなどが含まれ、これらはそれぞれ単独で又は 2 種もしくはそれ以上組合わせて使用することができる。

#### 他の $\alpha,\beta$ -エチレン性不飽和含窒素単量体(I)：

次に、本発明において用いられる上記(I)以外の $\alpha,\beta$ -エチレン性不飽和含窒素単量体(I)としては、1 分子中に 1 個または複数個(通常 4 個まで)の塩基性窒素原子と 1 つのエチレン性不飽和結合を含有する単量体が含まれ、代表的なものとしては、含窒素複素環を有する不飽和単量体及び(メタ)アクリル酸の含窒素誘導体が挙げられる。以下、これらの単量体についてさらに具体的に説明する。

〔1〕 含窒素複素環を有する不飽和単量体としては 1 ～ 3 個、好ましくは 1 又は 2 個の複雑な原子を含む單環又は多環の複素環がビニル基に結合

した単量体が含まれ、特に下記に示す単量体を挙げることができる。

(1) ビニルビロリドン類：

例えば、1-ビニル-2-ビロリドン、1-ビニル-3-ビロリドンなど。

(2) ビニルビリジン類：

例えば、2-ビニルビリジン、4-ビニルビリジン、5-メチル-2-ビニルビリジン、5-エチル-2-ビニルビリジンなど。

(3) ビニルイミダゾール類：

例えば、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾールなど。

(4) ビニルカルバゾール類：

例えば、N-ビニルカルバゾールなど。

(5) ビニルキノリン類：

例えば、2-ビニルキノリンなど。

(6) ビニルビペリジン類：

例えば、3-ビニルビペリジン、N-メチル-3-ビニルビペリジンなど。

(7) その他：

例えば、式  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CON}\square\text{O}$  (ここで、R<sub>1</sub>は前記の意味を有する)で示されるN-(メタ)アクリロイルモルホリンや、式

$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CON}\square$  (ここで、R<sub>1</sub>は前記の意味を有する)で示されるN-(メタ)アクリロイルビロリジンなど。

上記した含窒素複素環を有するビニル単量体の中でも好適なものは、ビニルビロリドン類、ビニルイミダゾール類及びビニルカルバゾール類であり、中でも環窒素原子が3級化されているものが好適である。

[2] (メタ)アクリル酸の含窒素誘導体には、(メタ)アクリル酸のアミドが含まれ、特に下記式(M)



R<sub>9</sub>は水素原子又は低級アルキルを表わし、R<sub>10</sub>は水素原子、低級アルキル基、ヒドロキシ低級アルキル基又は低級アルコキシ低級アルキル基を表わし、R<sub>1</sub>及びR<sub>9</sub>は前記の意味を有する。

で示される(メタ)アクリルアミドが適している。ここで、「低級」なる語はこの語が付された基の炭素原子数が6個以下、好ましくは4個以下であることを意味する。

しかし、上記式(M)の(メタ)アクリルアミドの例には、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブロキシメチル(メタ)アクリルアミド、などが含まれる。これらのは(メタ)アクリルアミドとしては、存在する窒素原子が三級化されているものが最適であり、

次いで2級化されているものも好適に使用される。

以上に述べた(1),(2)エチレン性不飽和含窒素単量体はそれぞれ単独で又は2種もしくはそれ以上組合させて使用することができる。

他の(1),(2)エチレン性不飽和単量体(1)：

さらに、上記(1),(2),(3)以外の(1),(2)エチレン性不飽和単量体としては、特に制約がなく、本発明の分散剤に望まれる性能に応じて広範に選択することができる。かかる不飽和単量体の代表例を示せば次のとおりである。

(1) アクリル酸又はメタクリル酸のエステル：

例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラクリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラクリル等のアクリル酸又はメタクリル酸のC<sub>1</sub>～<sub>10</sub>アルキルエステル：

グリジルアクリレート、グリジルメタクリレート；アクリル酸メトキシブチル、メタクリル酸メトキシブチル、アクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシブチル、メタクリル酸エトキシブチル等のアクリル酸又はメタクリル酸のC<sub>2</sub>～10アルコキシアルキルエステル；アリルアクリレート、アリルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のC<sub>2</sub>～10アルケニルエステル；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のC<sub>2</sub>～10ヒドロキシアルキルエステル；アリルオキシエチルアクリレート、アリルオキシメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のC<sub>2</sub>～10アルケニルオキシアルキルエステル。

(2) ピニル芳香族化合物：例えば、ステレン、α-メチルスチレン、ピニルトルエン、ヨークロルスチレン。

(3) ポリオレフィン系化合物：例えば、ブタジ

エン、イソブレン、クロロブレン。

(4) 不飽和カルボン酸：例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ヨーカルボキシエチルアクリレートなど。

(5) その他：アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン、酢酸ビニル、ペオバセノマー（シエル化学製品）、ビニルプロピオネート、ビニルビバレートなど。

これは不飽和単量体は水性顔料分散液に留まる物性に応じて適宜選択され、それぞれ単独で用いてもよく、或いは2種又はそれ以上組合わせて使用することができる。

本発明に従えば、上記の変性（メタ）アクリル系単量体(A)、アミノアルキル（メタ）アクリル系単量体(B)、α,β-エチレン性不飽和含空素単量体(D)及び不飽和単量体(C)は相互に共重合せしめられる。該共重合は、（メタ）アクリル系共重合体を製造するためのそれ自体公知の方法に従い、例えば溶液重合法、乳化重合法、懸滴重合法等を用いて行なうことができる。

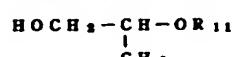
共重合を行なう場合の上記4成分の配合割合は、分散剤として留まる性能に応じて変えることができるが、一般的には、下記の割合で配合するのが適当である。

(1) 変性（メタ）アクリル系単量体(A)：3～9.8重量部、好ましくは、塗膜性能上から5～9.0重量部、さらに好ましくは1.5～7.5重量部  
(2) アミノアルキル（メタ）アクリル系単量体(B)：1～9.7重量部、好ましくは、顔料分散の観点から3～9.0重量部、さらに好ましくは5～8.0重量部  
(3) α,β-エチレン性不飽和含空素単量体(D)：0～9.6重量部、好ましくは水溶性、塗膜性能上から5～9.0重量部、さらに好ましくは1.0～7.5重量部

(4) 上記(A)、(B)、(D)以外の不飽和単量体(C)：0～9.1重量部、好ましくは塗膜性能の面から2～8.3重量部、さらに好ましくは5～7.5重量部、上記共重合反応は、有利には、溶液重合法に従って行なうことが好ましく、上記の4成分を適当

な不活性溶媒中で、重合触媒の存在下に、通常約0～約180℃、好ましくは約40～約170℃の反応温度において、約1～約20時間、好ましくは約6～約10時間反応をつづけることにより行なうことができる。

使用する溶媒としては、生成する共重合体を溶解し且つ水と混和しうる溶媒を使用することが望ましい。特にカチオン系水性顔料分散液を得るに際し除去することなくそのまま使用できるものが良い。かかる溶媒としては例えば、式HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OR<sub>11</sub>（ただし、R<sub>11</sub>は水素原子または炭素原子数1～8個のアルキル基を表わす）のセロソルブ系溶媒たとえばエチレングリコール、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブなど；式



〔ただし、R<sub>11</sub>は上記と同じ意味を有する〕のプロピレングリコール系溶媒たとえばプロピレングリコールモノメチルエーテルなど；式



$R_{11}$  は上記と同じ意味を有する]のカルビトール系溶媒たとえばジエチレングリコール、メチルカルビトール、ブチルカルビトールなど; 式  $R_{12}O-CH_2-CH_2-OR_{13}$  [ただし、 $R_{12}$  及び  $R_{13}$  はそれぞれ炭素原子数 1～3 個のアルキル基を表わす]グライム系溶媒たとえばエチレングリコールジメチルエーテルなど; 式  $R_{14}O-CH_2-CH_2-OCO-CH_3$  [ただし、 $R_{14}$  は水素原子または  $CH_3$  もしくは  $C_2H_5$  を表わす]のセロソルブアセテート系溶媒たとえばエチレングリコールモノアセテート、メチルセロソルブアセテートなど; 式  $R_{15}OH$  [ただし、 $R_{15}$  は炭素原子数 1～4 個のアルキル基を表わす]のアルコール系溶媒たとえばエタノール、プロパンノール、ブタノールなど; 並びに、ダイアセトンアルコール、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、ジメチルホルムアミド、3-メトキシ-3-メチ

ループタノール等が使用できる。

しかしながら、水に混和しない不活性溶媒もまた使用可能であり、かかる水-非混和性溶媒としては重合反応終了後に常圧又は減圧下での蒸留により簡単に除去できるよう沸点が 250℃ 以下のものが好ましい。かかる溶媒としては、例えば、

式  [ただし、 $R_{16}$  は水素原子又は炭素原子数 1～4 個のアルキル基を表わす] 又は式

式  [ただし、 $R_{17}$  及び  $R_{18}$  はそれぞれ

炭素原子数 1～4 個のアルキル基を表わす] で表わされる芳香族炭化水素類、たとえばトルエン、キシレンなど; 式  $R_{19}-COO-R_{20}$  ただし  $R_{19}$  は炭素原子数 1～6 個のアルキル基を表わし、 $R_{20}$  は水素原子または炭素原子数 1～6 個のアルキル基もしくはシクロヘキシル基を表わす] で表わされる酸またはエステル類たとえば酢酸、ギ酸エチル、酢酸ブチル、酢酸シクロヘキシルなど; 式

$R_{21}R_{22}C=O$  [ただし、 $R_{21}$  及び  $R_{22}$  はそれぞれ炭素原子数 1～8 個のアルキル基を表わす] および  =O で表わされるケトン類、たとえばメチルエチルケトン、シクロヘキサンなど; 式  $R_{21}-O-R_{22}$  [ただし、 $R_{21}$  及び  $R_{22}$  は上記と同じ意味を有する] で表わされるエーテル類、たとえばエチルエーテル、ヘキシルエーテルなど; 式  $R_{23}OH$  [ただし、 $R_{23}$  は炭素原子数 5～11 個のアルキル基を表わす] で表わされるアルコール類、たとえばヘキサノールなどが挙げられる。

これは溶媒は、前記共重合 4 成分の合計重量の 1.5～9.0 重量% の範囲で使用することができる。また、電荷触媒としては、例えば、アゾ系化合物、バーオキサイド系化合物、スルフィド類、スルフィン類、スルフィン酸類、ジアゾ化合物、ニトロソ化合物、レドックス系および電離性放射線等の通常のラジカル重合に使用できるラジカル開始剤が使用される。

本発明においては生成する共重合体の分子量が変化しても実質的に満足できる水性顔料分散体が

得られるが、分子量があまり低すぎると被着色水性顔料の被着性の低下をきたすおそれがある。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、粘度を下げる共重合体の濃度が低くなり顔料の分散性が低下する。従って前記の共重合反応は、一般に、生成する共重合体の数平均分子量が約 500～15,000、好ましくは約 1,000～約 10,000 の範囲内になるまで行なうのが有利である。

かくの如くして生成せしめられる共重合体樹脂はそのまま又は溶媒を留去した後、水溶性化される。この水溶性化は、常法により、例えば該共重合体樹脂中に存在するアミノ基を從米公知の中和剤で中和処理することにより行なうことができる。用いられる中和剤としては例えば、ギ酸、酢酸、ブロピオン酸、酢酸、ヒドロキシ酢酸、乳酸などの有機酸；琥珀酸、塩酸、リン酸、硫酸などの無機酸；などが使用できる。特にギ酸及び酢酸が好適である。

該中和処理は、前記の如くして得られた共重合体樹脂又はその溶液に、上記中和剤又はその水溶

液を加えて常法により容易に行なうことができる。中和剤の使用量は、一般に、樹脂中のアミノ基に対し 0.01 ~ 2.0 当量、好ましくは 0.3 ~ 1.0 当量である。

このようにして得られる水溶性化重合体は、顔料、分散剤及び水性媒体からなるカチオン系水性顔料分散液における分散剤として使用される。該水溶性重合体による顔料の分散は、通常中和した樹脂によって行なわれるが、必要によっては顔料を分散したのち中和処理を行なってもよい。

上記水溶性重合体からなる分散剤の使用量は、顔料 100 重量部当り一般に約 1 ~ 500 重量部、好ましくは約 1 ~ 300 重量部とすることができる。この範囲の上限を超えるときは水性顔料分散液の着色力と粘度のバランスが不均衡となる傾向がみられ、一方、下限を外れると顔料の分散安定性が低下しやすい。

本発明のカチオン系水性顔料分散液において使用する水性媒体は、実質的には水であるが、必要に応じて、例えば分散剤の親水性の程度が低く充

分な顔料分散性能が得られない場合には、親水性有機溶媒を併用することができる。該親水性有機溶媒としては前記電荷結合の製造で使用したものと単独もしくは混合して用いることができる。また、本発明のカチオン系水性顔料分散液に使用される顔料は、この種の顔料分散液において通常使用されている顔料及び有機顔料であることができ、例えば無機顔料としては、(1)酸化物系(亜鉛、二酸化チタン、ベンガラ、酸化クロム、コバルトブルー、鉄黒等)；(2)水酸化物系(アルミニウムホワイト、黄色酸化鉄等)；(3)硫化物、セレン化合物系(硫化鉛、朱、カドミウムエロー、カドミウムレッド等)；(4)フェロシアニン化合物系(紺青等)；(5)クロム酸塩系(黄鉛、ジンククロメート、モリブデンレッド等)；(6)硫酸塩系(沈降性硫酸バリウム等)；(7)炭酸塩系(沈降性炭酸カルシウム等)；(8)硝酸塩系(合水硝酸塩、クレー、群青等)；(9)磷酸塩系(マンガンバイオレット等)；(10)炭素系(カーボンブラック等)；(11)金属粉系(アルミニウム粉、ブロンズ粉、亜鉛末等)等が

挙げられ、また有機顔料としては、(1)ニトロソ顔料系(ナフトールグリーン B 等)；(2)ニトロ顔料系(ナフトールエロー S 等)；(3)アソ顔料系(リソールレッド、レーキレッド C、ファストエロー、ナフトールレッド、レッド等)；(4)染付レーキ顔料系(アルカリブルーレーキ、ローダミンレーキ等)；(5)フタロシアニン顔料系(フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー等)；(6)結合多環顔料系(ペリレンレッド、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット、インヒンドリノンエロー等)などが包含される。

本発明のカチオン系水性顔料分散液における前記顔料の含有量は特に技術的な制限がないが、一般には該分散液の重量を基準にして約 2 ~ 90 重量%である。

本発明のカチオン系水性顔料分散液の調製は適当な分散装置中で上記の各成分と一緒に混合することによって行なうことができ、用いることのできる分散装置としては、通常塗料工場において使用されているボールミル、ロールミル、ホモミキ

サー、サンドグラインダー、シェーカー、アトマイターなどが挙げられている。

本発明のカチオン系水性顔料分散液には、更に必要に応じて、従来公知の界面活性剤や保護コロイドを加えて分散安定性を向上させることも可能である。

かくして得られる本発明のカチオン系水性顔料分散液は、その顔料が非常に均一微細に分散しており、長時間貯蔵しても顔料粒子が凝聚したり沈降することがほとんどない。これは顔料の表面に分散剤の親油性部分が吸着され、親水性部分は水性媒体中に溶解するため顔料が水性媒体中に安定に分散されているためと推測される。

しかし、本発明のカチオン系水性顔料分散液は、水性塗料および水性インキに用いられるアルキド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ系樹脂、クリターン系樹脂、マレイン化ポリブタジエン樹脂等の従来から公知の水溶性樹脂、水分散性樹脂、エマルジョン等との混和性がよく、これらの樹脂による制限が全くなく、いずれの樹脂からなる水性塗

料の着色にも広く使用することができる。特にそれ自身では顔料分散性の劣るカチオン型水分散性樹脂及び重合型エマルションに対し有効である。

本発明のカチオン系水性顔料分散液の水性樹脂に対する配合割合は、該分散液中の顔料の種類や最終塗料に要求される着色の程度等に依存し広い範囲で変えることができるが、一般には、前述の水性樹脂の樹脂分100重量部当り、顔料分散液は2~1000重量部の範囲で配合することができる。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。実施例中、部及び%は重量部及び重量%を示す。

#### 実施例 1

ローブチルセロソルブ300部を反応容器に入れ、加熱して120°Cにした。次に以下に示す割合の混合物を、この溶液にそれぞれ別々に、約2時間かけて滴下した。反応は密閉注入下で溶液をかきませながら行った。

ブラクセルドM-3 (ダイセル化学社製、

・カプロラクトン変性ビニルモノマー)

196部

N-ビニル-2-ピロリドン

93部

及び

N,N-ジメチルアミノエチルメタクリ

44部

レート

からなる混合物:

アソビスジメチルバレロニトリル 19部

及び

ローブチルセロソルブ

50部

からなる混合物:

上記混合物の滴下終了1時間後に、アソビスイソブチロニトリル2.5部を反応溶液に加え、さらに2時間後、アソビスイソブチロニトリル2.5部を反応溶液に加え、その後2時間120°Cに保ったまま反応を行なった。反応終了後未反応の単量体とローブチルセロソルブを減圧蒸留し、加熱残分7.04%、アミン(ミリ当量/2重合体)=0.841、ガードナー粘度(40%ローブチルセロソルブ溶液)との共重合体溶液を得られた。さ

らにこの共重合体を酢酸で中和し(1.0当量中和)、水を加えて加熱残分40%の水溶液からなる分散剤(I)を得た。

次に、この分散剤8.3部及びチタン白顔料(堺化学社製チタン白R-5N)200部の混合物をRed Devil分散機を用いて0.5時間分散せしめて、本発明の水性顔料分散液(II)を得た。

同様にして、後記表-1に示す割合で顔料の分散を行い、本発明の水性顔料分散液(II)を得た。なおチタン白以外の顔料は、1時間分散を行なった。

得られたカチオン系水性顔料分散液の性状をまとめて後記表-1に示す。

次に、後記表-2に示す顔料分散液及び水性樹脂からなる配合物を十分混合して水性樹脂(I)~(4)を得た。得られた水性樹脂の塗膜性能をまとめて後記表-2に示す。

#### 実施例 2

(2-a) 下記の成分:

12-ヒドロキシステアリン酸 2155部

トルエン 383部

モノメチルスルホン酸 4.3部

を反応容器に入れ、145°Cで約4時間、生成する結合水を系外に除去しながら反応を進めた。樹脂酸価が34.0に達したらグリシジルメタクリレート221部、ハイドロキノン2部及びテトラエチルアンモニウムプロマイド10部を加え、反応温度145°Cで約6時間反応させ、樹脂酸価が5.8の反応物を得た。

上記(2-a)で得た12ヒドロキシステアリン酸結合体変性単量体(加熱残分8.6%)

233部

N-ビニル-2-ピロリドン 93部

N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド 4.8部

アソビスジメチルバレロニトリル 19部

反応温度を120°Cに保ち、反応溶液をかきませながら、上記の混合物を滴下し、以下実施例1と同様な方法で重合を行ない、加熱残分7.1.3%、アミン(ミリ当量/2重合体)=0.658、ガードナー粘度(40%ローブチルセロソルブ溶液)との共重合体溶液を得られた。

ドナー粘度 (40% n-ブチルセロソルブ溶液) Yの共重合体溶液が得られた。さらに、この共重合体を酢酸で中和し (1.0当量中和)、水を加えて加熱残分40%の水溶液からなる分散剤(I)を得た。

次に、得られた分散剤(I)を用いて後記表-1に示す顔料を実施例1と同様の方法によって分散せしめて本発明の水性顔料分散液(D)を得た。

また、この顔料分散液(D)と後記表-2に示す水性樹脂を十分混合して水性塗料(D)を調製した。

上記顔料分散液(D)の性状及び水性塗料(D)の塗膜性能をそれぞれ後記表-1及び表-2に示す。

## 実施例3

ブレンマーPB-350 [日本油脂製、ポリエチレングリコールとメタクリル酸の反応物]	113部
N,N-ジメチルアクリルアミド	83部
N-t-ブチルアミノエチルメタクリレート	52部

の混合物と

アソビスジメチルバレニトリル 19部  
n-ブチルセロソルブ 50部  
の混合物を実施例1に記載の方法に従って重合反応させた。加熱残分70.8%、アミン (ミリ当量/タ樹脂) = 1.133、ガードナー粘度 (40% n-ブチルセロソルブ溶液) Bの共重合体溶液が得られた。このものを酢酸 (1.0当量中和) で中和し、水を加えて加熱残分40%の水溶液からなる分散剤(I)を得た。

次に、得られた分散剤(I)を用いて、後記表-1に示す顔料を実施例1と同様の方法によって分散せしめて本発明の水性顔料分散液(D)を得た。

また、この顔料分散液(D)と後記表-2に示す水性樹脂を十分混合して水性塗料(D)を調製した。

上記顔料分散液(D)の性状及び水性塗料(D)の塗膜性能をそれぞれ後記表-1及び表-2に示す。

## 実施例4

NK-エステルA-2PG (新中村化学製、 CH <sub>2</sub> =CHCOO(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>2</sub> -②)	114部
N-ビニル-2-ビロリドン	93部

N,N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド	44部
n-ブチルメタクリレート	30部
の混合物と	
アソビスジメチルバレニトリル	19部
n-ブチルセロソルブ	50部

の混合物を実施例1に記載の方法に従って重合反応させた。加熱残分71.0%、アミン (ミリ当量/タ樹脂) = 0.986、ガードナー粘度 (40% n-ブチルセロソルブ溶液) Cの共重合体溶液が得られた。このものを酢酸 (1.0当量中和) で中和し、水を加えて加熱残分40%の水溶液からなる分散剤(I)を得た。

次に得られた分散剤(I)を用いて後記表-1に示す顔料を実施例1と同様の方法によって分散せしめて本発明の水性顔料分散液(D)を得た。

またこの顔料分散液(D)と後記表-2に示す水性樹脂を十分混合して水性塗料(D)を調製した。

上記顔料分散液(D)の性状及び水性塗料(D)の塗膜性能をそれぞれ後記表-1及び表-2に示す。

## 実施例5

NKエステル A-2PG	57部
プラクセル FM-5	98部
N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート	67部
アクリル酸	10部

の混合物と

アソビスジメチルバレニトリル 19部  
n-ブチルセロソルブ 50部  
の混合物を実施例1に記載の方法に従って重合反応させた。加熱残分70.5%、アミン (ミリ当量/タ樹脂) = 1.839、ガードナー粘度 (40% n-ブチルセロソルブ溶液) Dの共重合体溶液が得られた。このものを酢酸 (1.0当量中和) で中和し、水を加えて加熱残分40%の水溶液からなる分散剤(I)を得た。

次に得られた分散剤(I)を用いて後記表-1に示す顔料を実施例1と同様の方法によって分散せしめて本発明の水性顔料分散液(D)を得た。

また、この顔料分散液(D)と後記表-2に示す水

性樹脂を十分混合して水性塗料(B)を調整した。

上記調料分散液(B)の性状及び水性塗料(B)の塗膜性能をそれぞれ後記表-1及び表-2に示す。

比較例1

N-ビニル-2-ビロリドン1.96部、メチルメタクリレート13.7部の混合物とアソビスジメチルバレノニトリル1.7部、ローブナルセロソルブ5.0部の混合物を実施例1に記載の方法に従って重合反応させた。加熱脱分70.2%、ガードナー粘度(40%n-ブチルセロソルブ溶液)Dの重合体溶液が得られた。次に該重合体溶液4.7部に水及びチタン白R-5N200部(調料/分散剤=60/1)の混合物を実施例1と同様の方法で分散せしめたが着粘してプリン状となり使用できなかった。さらに水で希釈を行なったが粘度20×以上で分散剤としての効果は認められなかった。

比較例2

実施例1のプラクセルFM-3の代わりにn-ブチルメタクリレートを使用し、他は全て実施例

1と同様に重合反応させた。

加熱脱分70.5%、アミン(ミリ当量/タブ酸)=0.850、ガードナー粘度(40%ローブナルセロソルブ溶液)Fの共重合体溶液が得られた。次に該重合体溶液4.7部に水3.6部、醇酸(1.0当量中和)及びチタン白R-5N200部(調料/分散剤=60/1)の混合物を実施例1と同様の方法で分散せしめたが着粘してプリン状となり使用できなかった。さらに水で希釈を行なったが粘度20×以上で分散剤としての効果は認められなかった。

■1 チタン白R-5N: 春化学社製酸化チタン  
カーボンMA: 三菱化成製カーボンブラ

ク

■2 ASTM D1201-64により測定

項目	調料分散液(A)	B					
		1	2	3	4	5	6
(1)	6.3	16.2	7.5				
(2)				8.3			
(3)					8.3		
(4)						8.3	
(5)							8.3
チタン白R-5N 200				200	200	200	200
カーボンMA	60						
調分散剤		9.0					
重合率(重合時間)	60/1	9/1	30/1	60/1	60/1	60/1	60/1
重合率(重合時間)	76.1%	34.1%	56.1%	75.3%	76.0%	76.5%	76.8%
粘度(20℃)	5	5	5	5	5	5	5
粘度(50 rpm)×10 <sup>4</sup>	16	20	18	18	15	12	16

項目	実験例		1			2		3		4		5	
	水性塗料	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	
樹脂分散液	(A)	1.0	1.0										
	(B)			1.0									
	(C)				1.0								
	(D)					1.0							
	(E)						1.0						
	(F)							1.0					
	(G)								1.0			1.0	
水性樹脂	水分散型カチオン樹脂 品3	2.3.4		1.3.7.5	6.5.3	2.3.4	2.3.4	2.3.4	2.3.4	2.3.4			
	カチオン型エマルション 品4		3.1.2										
塗膜性状	樹脂/樹脂(固形分重量比)	0.8/1.0	0.8/1.0	0.05/1.0	0.2/1.0	0.8/1.0	0.8/1.0	0.8/1.0	0.8/1.0	0.8/1.0	0.8/1.0		
	膜厚 (μ)	3.8	4.1	3.9	4.2	3.7	3.8	4.0	3.9				
	光沢 (60°)	9.8	9.2	9.3	9.5	9.2	9.3	9.6	9.5				
	ゴバン目付着性	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格				
	耐水性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし				
	塗膜硬度	日	日	日	日	日	日	日	日				

■3 エボン1002、ポリアミド樹脂、ジフェニルメタンジイソシアネートのブロック化物からなるカチオン樹脂。アミン(ミリ当量/タ樹脂)=1.10、樹脂粘度(60%n-ブチルセロソルブ溶液)2。n-ブチルセロソルブ3.0重量%含有。酢酸で0.3当量中和し水を加えて、固形分4.0%の分散型エマルション。

■4 商品名「セメンテックス-C」(尾花屋産業製)カチオン性ステレン-ブタジエンラテックス固形分=3.0%

塗膜硬化条件: 塗料(2)以外は180℃-30分  
(2)は20℃(相対湿度75%)—  
7日間乾燥

## [塗膜性能試験]

水性塗料(1)～(8)に水性ドライヤー(大日本インキ社製商品名"ディクネット"、コバルト金属含有3%)を樹脂固形分100部に対し1部の割合で混ぜし、軟鋼板に塗装した。20℃、相対湿度75%で3日間乾燥した後、試験に供した。

ゴバン目付着性: 1m幅のゴバン目を100個作り、その上にセロファン接着テープをはりつけそれを勢いよくはがして試験した。

耐水性: 20℃の水道水に2日間没浸して塗面状態を肉眼で調べた。

特許出願人 (140) 西日本ペイント株式会社